

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-161437

(43)Date of publication of application : 21.06.1990

(51)Int.Cl.

G03F 7/027

C08F 2/44

C08F 2/46

G03F 7/004

(21)Application number : 63-316733

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 15.12.1988

(72)Inventor : OTSUKA YOSHIHIRO

(54) PHOTOPOLYMERIZABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a photopolymerizable compsn. having stable photosensitive characteristics and improved reproducibility by incorporating a compd. having at least one alcoholic OH group and $\geq 150^{\circ}$ C b.p. into a photopolymerizable compsn.

CONSTITUTION: A thermoplastic polymer binder, a compd. which is polymerizable by an addition polymn. and is a liquid or solid at room temp. and under normal pressure, a

photopolymn. initiator, and a compd. having at least one alcoholic OH group and $\geq 150^{\circ}$ C b.p. are contained in the compsn. The thermoplastic polymer binder is not restricted particularly, but pref. a homo- or copolymer of acrylic ester and/or methacrylic ester, copolymers of styrene monomer with an acrylic ester and/or methacrylic ester. Suitable addition-polymerizable compds. are acrylate or methacrylate, etc., having an acryloyl group or methacryloyl group in a molecule. Suitable photopolymn. initiators are polycyclic quinones, aromatic ketones, thioxanthenes, etc. Thus, a photopolymerizable compsn. having stable photosensitive characteristics and improved reproducibility is obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

8/11

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-161437

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月21日

G 03 F 7/027
C 08 F 2/44
G 03 F 2/46
G 03 F 7/004

MCS
MDH
501

7124-2H
8215-4J
8215-4J
7124-2H

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 光重合性組成物

⑯ 特 願 昭63-316733

⑰ 出 願 昭63(1988)12月15日

⑱ 発 明 者 大 塚 喜 弘 兵庫県尼崎市次屋4-7-1

⑲ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 大阪府堺市鉄砲町1番地
会社

⑳ 代 理 人 弁理士 歌田 充生

明 細 書

1. 発明の名称

光 重 合 性 組 成 物

2. 特許請求の範囲

1. (1) 熱可塑性高分子結合剤と、
- (2) 常温常圧で液体または固体の付加重合性化合物と、
- (3) 光重合開始剤と、
- (4) 少なくともアルコール性水酸基を1個以上有し、150℃以上の沸点を有する化合物とを含有することを特徴とする光重合性組成物。

2. 成分(4)がフェノキシ基を有するアルコールである請求項1記載の光重合性組成物。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は光重合性組成物に関し、より詳しくは、経時的にも感光性が安定し、再現性に優れた光重合性組成物に関する。

[従来の技術と発明が解決しようとする課題]

光重合性組成物は、プリント回路基板、集積回路、金属レリーフ像や印刷版の製造に広く使用されている。この光重合性組成物は、通常、熱可塑性高分子結合剤、付加重合性化合物及び光重合開始剤等を含有している。そして、有機溶媒に溶解した溶液状光重合性組成物やドライフィルム状の光重合性組成物を、プリント基板用の銅張り層板や微細加工に供する金属基板等の表面に塗布またはラミネートして積層し、活性光線により所定のパターンを露光し、露光部を硬化させ、未露光部を現像液で現像することにより、レジスト像を形成している。従って、光重合性組成物には、活性光線に対する感度、感光硬化速度が大きいことが要求されるだけでなく、感光硬化特性が安定していることが必要とされる。また保存中に特性の劣化がなく、長期に亘り感光硬化性が安定している必要がある。

しかしながら、従来の光重合性組成物によると、光重合開始剤と熱可塑性高分子結合剤等との相溶性等が十分でないためか、例えば、温度依存性が

| |
|---------------|
| FP04-0358- |
| 00WO-XX |
| 04.11.02 |
| SEARCH REPORT |

大きく、一定の光量を照射しても硬化性にばらつきが生じ、再現よく感光硬化させることが困難である。また長期保存により再現性が低下する。

本発明の目的は、安定した感光特性を示し、再現性に優れた光重合性組成物を提供することにある。

〔発明の構成〕

本発明者らは、鋭意研究の結果、特定の化合物を含有する光重合性組成物が安定性及び再現性に

優れていることを見いだした。すなわち本発明は、

- (1) 熱可塑性高分子結合剤と、
- (2) 常温常圧で液体または固体の付加重合性化合物と、
- (3) 光重合開始剤と、

(4) 少なくともアルコール性水酸基を1個以上有し、150℃以上の沸点を有する化合物とを含有する光重合性組成物により、上記課題を解決するものである。

まず、熱可塑性高分子結合剤について説明する。熱可塑性高分子結合剤としては、特に限定されず、

アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-フェノキシエチル、アクリル酸-2-フェノキシプロピル等が例示される。またメタクリル酸エステルとしては、上記アクリル酸エステルに対応したメタクリル酸エステルが例示される。これらのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルは一種以上使用される。

なお、アルカリ現像液で、未露光部分を除去し現像したり、硬化膜を剥離する場合には、カルボキシ基を有する付加重合単量体を共重合させることが有効である。このような付加重合性単量体としては、例えば、マレイン酸、イタコン酸、メタクリル酸、アクリル酸等が挙げられる。

熱可塑性高分子は、適宜の割合の各モノマーで構成できる。

付加重合性化合物としては、常温常圧で液体または固体であり、分子中に2個以上のアクリロイル基やメタクリロイル基を有するアクリレートやメタクリレート等が挙げられる。

種々の熱可塑性樹脂が使用できるが、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステルの単独または共重合体や、スチレン系モノマーと、アクリル酸エステル及び/又はメタクリル酸エステル等との共重合体が好ましい。

スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -位がアルキル基またはハロゲン原子で置換された α -置換スチレン、例えば、 α -メチルスチレン、 α -クロロスチレン等；ベンゼン環の水素原子が置換された置換スチレン、例えば、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン *p*-*tert*-ブチルスチレン等が例示され、少なくとも一種使用される。スチレン系モノマーのうちスチレン、 α -メチルスチレン等が好ましい。

アクリル酸エステルとしては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-*tert*-ブチル、アクリル酸ペンチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、

分子中に2個のアクリロイル基を有するアクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジアクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のジアクリレート、水素化ビスフェノールAのエチレンオキシド付加物のジアクリレート、水素化ビスフェノールAのプロピレンオキシド付加物のジアクリレート、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、N,N'-ベンジリデン

ビスアクリルアミド等が例示される。

分子中に3個以上のアクリロイル基を有するアクリレートとしては、例えば、グリセリントリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が例示される。

分子中に2個以上のメタクリロイル基を有するメタクリレートとしては、上記アクリレートに対応するメタクリレートが例示される。

上記アクリレート及びメタクリレートは、少なくとも一種使用され、両者を混合して使用してもよい。なお、単官能性のアクリレート及びメタクリレートを適宜併用してもよい。

付加重合性化合物の量は、光重合性組成物の特性を損わない範囲であれば特に限定されないが、通常、熱可塑性高分子結合剤100重量部に対して10～200重量部、好ましくは20～150重量部程度である。

ノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等が例示される。

ベンゾイン類及びベンゾインエーテル類としては、例えば、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等が例示される。

置換又は非置換のチオキサントン類としては、例えば、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジブチルチオキサントン等が例示される。

また他の光重合開始剤として、ベンジル、 α , α -ジエトキシアセトフェノンや、ベンゾフェノンオキシムアセテート等のオキシムエステル類等が例示される。

光重合開始剤としては、置換又は非置換の多核キノン類、芳香族ケトン類、ベンゾイン類、ベンゾインエーテル類、置換又は非置換のチオキサントン類などの種々のものが使用できる。

置換又は非置換の多核キノン類としては、例えば、2-メチルアントラキノ、2-エチルアントラキノ、2-プロピルアントラキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1,4-ジメチルアントラキノ、2,3-ジメチルアントラキノ、ベンズ[a]アントラキノ、ベンズ[b]アントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2,3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-クロロアントラキノ、3-クロロ-2-メチルアントラキノ、1,4-ナフタキノ、9,10-フェナントラキノ、2-メチル-1,4-ナフタキノ、2,3-ジクロロナフタキノ、7,8,9,10-テトラヒドロナフタセンキノ等が例示される。

芳香族ケトン類としては、例えば、ベンゾフェ

上記光重合開始剤は、一種または二種以上使用され、同種または異種の光重合開始剤を組合せて使用してもよい。

光重合開始剤の量は、硬化速度及び硬化膜の特性低下させない範囲で選択できるが、通常、前記熱可塑性高分子100重量部に対して0.01～30重量部、好ましくは1～15重量部である。

なお、上記光重合開始剤は、例えば、2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ロイコクリスタルバイオレット、トリス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)メタンや、脂肪族又は芳香族第3級アミン、例えば、N-メチルジエタノールアミン、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等と組合せて使用するのが有用である。

そして、本発明の光重合性組成物は、少なくともアルコール性水酸基を1個以上有し、150℃以上の沸点を有する化合物を含有している。上記化合物を含有する光重合性組成物は、一定の光量で再現よく硬化すると共に、長期に亘り安定した

感光特性を示す。上記化合物としては、特に限定されず、上記特性を有する広い範囲の化合物から適宜選択することができ、例えば、オレイルアルコール、シクロヘキサノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等が例示される。特に好ましい化合物としては、フェノキシ基を有するアルコール、例えば、2-フェノキシエタノール、2-フェノキシプロパノール、2-フェノキシブタノール、2-フェノキシペンタノール、2-フェノキシヘキサノール等が例示される。少なくともアルコール性水酸基を1個以上有し、150℃以上の沸点を有する化合物は、広い範囲で添加できるが、通常、熱可塑性高分子結合剤に100重量部に対して、0.1~30重量部、好ましくは1~15重量部である。

本発明の光重合性組成物は、必要に応じて、熱重合反応を抑制し、貯蔵安定性を高める安定剤、発色剤、レジスト像の判別を容易にする着色剤、柔軟性を付与する可塑剤等を含有していてもよい。安定剤としては、例えば、p-メトキシフェノール、

ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、tert-ブチルカタコール等が例示され、光重合性を阻害しない範囲で適宜量使用される。発色剤としては、トリアリールメタン系染料のロイコ体が有用であり、例えば、ロイコクリスタルバイオレット、ロイコマラカイトグリーンや、これらロイコ体の塩酸塩、硫酸塩等の塩酸塩、p-トルエンスルホン酸塩等の有機酸塩等が挙げられる。また着色剤としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン、ピクトリアブルー、メチレンブルー等が例示される。可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジヘプチルフタレート、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類；ジオクチルアジベート、ジブチルジグリコールアジベート等の脂肪族エステル類；トリメチルホスフィン等のリン酸エステル類；トルエンスルホン酸アミド等のスルホン酸アミド類等が例示される。

本発明の光重合性組成物は、有機溶媒を含有しない液状であってもよいが、通常、有機溶媒に溶

解ないし分散した液状またはドライフィルムの形態で使用される。上記有機溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール等のアルコール類、酢酸エチル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素類等が例示される。ドライフィルムは、例えばポリエチレンテレフタレートフィルム等の基体フィルムに重合性組成物を塗布し、乾燥した後、ポリエチレンフィルム等のカバーフィルムを加圧ロール等でラミネートすることにより作製される。ドライフィルムの光重合性組成物の膜厚は解像度及び作業性等を低下させない範囲であれば特に制限されないが、通常5~100μm、好ましくは20~70μmである。

本発明の光重合性組成物からなる感光層は、通常、有機溶媒を含有する液状の光重合性組成物を、プリント基板等の支持体に印刷または塗布し、有機溶媒を除去したり、ドライフィルムのカバーフィルムを剥離し上記支持体にゴムロール等でラミ

ネートすることにより形成される。

感光層は、化学的に活性な放射線を生じさせる光源、例えば、低圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプなどの光源で露光される。露光は、通常、必要に応じて感光層上にカバーシートを設け、ネガまたはポジ型のパターンマスクを用い、接触法または投影法により行なわれる。未露光部を、現像液で現像すると前記パターンに応じたレジスト像が得られる。上記現像液としては、パークロロエチレン、トリクロロエタンなどの有機溶媒からなる現像液や塩基性化合物を含有するアルカリ現像液などが使用できる。アルカリ現像液の塩基性化合物としては、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、リン酸ナトリウム等の無機塩基；トリメチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、ピリジン等の有機塩基が例示される。なお、アルカリ現像液には、エチレングリコールモノブチルエーテル等の有機

溶媒が含有されていてもよい。

また回路パターンを形成する場合には、レジスト像を形成した後、メッキ液やエッチング液で処理され、上記レジスト像は水酸化ナトリウム等の強アルカリ水溶液又は塩化メチレン等の有機溶媒で剥離除去される。

〔発明の効果〕

本発明の光重合性組成物によれば、少なくともアルコール性水酸基を1個以上有し、150℃以上の沸点を有する化合物を含有しているの、安定した感光特性を示し、再現性に優れている。従って、本発明の光重合性組成物は、プリント配線板、回路基板、金属レリーフ像や印刷版等を製造する際のフォトレジストとして有用である。

〔実施例〕

本発明を実施例により具体的に説明する。

実施例及び比較例

以下の成分に、2-フェノキシエタノール0g(比較例)及び3g(実施例)を混合して光重合性組成物を得た。

あった。感光性フィルムを研磨した銅張積層板に、100℃に加熱したゴムローラーによって積層した。ストファ-21段ステップタブレットを感光性フィルム上に重ね、2Kwの超高压水銀灯で70cmの距離から積算光量30mJ/cm²となるように照射し、硬化させ、ポリエチレンテレフタレートフィルム支持体を剥離させた。次いで、30℃での1%炭酸ナトリウム水溶液で現像したところ、銅張積層板上にストファ-ステップタブレットに対応した樹脂レリーフ像が得られた。また現像により未露光部の光重合性組成物が除去されたストファ-ステップタブレットに対応する段数を感度の指標とした。

そして、感光特性の評価に際しては、感度の温度依存性を調べるため、露光時の雰囲気温度を変化させ、温度10℃当りの感度の変化を調べた。また6ヶ月保存後の感度変化を調べたところ、表に示す結果を得た。

(以下、余白)

メタクリル酸12重量%、アクリル酸8重量%、
メタクリル酸メチル45重量%、アクリル酸2-
フェノキシエチル35重量%の共重合体

50g

トリメチロールプロパントリアクリレート

15g

ノナエチレングリコールジメタクリレート

10g

2,4-ジエチルチオキサントン 0.8g

p-ジメチルアミノ安息香酸エチル 3g

2-(o-クロロフェニル)-3,4-ジフェ
ニルイミダゾリル二量体 1.5g

ロイコクリスタルバイオレット 0.3g

ダイヤモンドグリーンGH 0.03g

メチルエチルケトン 7.0g

テトラヒドロフラン 10g

得られた比較例及び実施例の光重合性組成物を、それぞれ膜厚25μmのポリエチレンテレフタレートフィルム支持体に塗布し、温度75℃で乾燥し、感光性フィルムを得た。感光層の厚味は50μmで

表

| | 添加量 (g) | 当初の感度 の変動幅 | 6ヶ月後の 感度変化量 |
|-----|------------|---------------|----------------|
| 比較例 | 0 | 1段 | 2段 |
| 実施例 | 3 | 0.5段 | 0段 |

表に示すように、比較例の光重合性組成物は感度の変動が大きいものに対して、実施例の光重合性組成物は経時的にも感度が安定していた。

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

代理人 井理士 欽 田 充 生

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.